

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097483 A1

(51) 国際特許分類: B32B 7/02, G02B 1/11

区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社
内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003581

(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 3 日 (03.03.2005)

(74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE, Kenji et al.); 〒
1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 2 番 3 号 富士
ビル 3 2 3 号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-105739 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP
特願2004-285050 2004 年 9 月 29 日 (29.09.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本
印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目
1 番 1 号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉原 俊夫
(YOSHIHARA, Toshio) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新
宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会
社内 Tokyo (JP). 中村 典永 (NAKAMURA, Norinaga)
[JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目
1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 三上 豪
一 (MIKAMI, Kouichi) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新
宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会
社内 Tokyo (JP). 中條 緑 (NAKAJO, Midori) [JP/JP];
〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番
1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 篠原 誠司
(SHINOHARA, Seiji) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTIREFLECTIVE MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 反射防止積層体

(57) Abstract: Disclosed is an antireflective multilayer body which is greatly improved in water resistance, alkali resistance and wetting resistance, while being also improved in visibility and abrasion resistance. The antireflective multilayer body comprises a light-transmitting base and a low refractive index layer formed over the light-transmitting base. Specifically, the low refractive index layer is formed on the surface of the light-transmitting base or on the outermost surface of one or more layers formed on the light-transmitting base, and composed of hydrophobically treated fine particles having an average particle size of not less than 5 nm and not more than 300 nm and a binder.

(57) 要約: 耐水性、耐アルカリ性、および耐濡れ性を著しく改善し、視認性と耐擦過性とを向上させた反射防止積層体を開示する。本発明による反射防止積層体は、光透過性基材と、該光透過性基材の上に形成されてなる低屈折率層とを備えてなる反射防止積層体であって、前記低屈折率層が、前記光透過性基材の表面或いは前記光透過性基材の上に形成されてなる一又は二以上の任意の層の最表面に形成されてなり、前記低屈折率層が、平均粒子径が 5 nm 以上 300 nm 以下である疎水化処理された微粒子と、結着剤とにより形成されてなるものである。



WO 2005/097483 A1

明 細 書

反射防止積層体

技術分野

[0001] 本発明は、耐水性、耐濡れ性および耐アルカリ剤性に優れた反射防止積層体に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイ(LCD)又は陰極管表示装置(CRT)等の画像表示装置における表示面は、蛍光灯等の外部光源から照射された光線による反射を少なくし、その視認性を高めることが要求される。これに対して、透明な物体の表面を屈折率の低い透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなるという現象を利用した反射防止膜を備えてなることにより、画像表示装置の表示面の反射性を低減させて視認性を向上させている。

[0003] 反射防止膜に(低)屈折率層を形成するには、微粒子と光硬化型樹脂等の結着剤とを混合した塗工液を基材表面に塗布し光硬化等することにより行われるが、形成された屈折率層はその機械的強度が弱く、また画像表示装置の表面に備えられた場合、耐擦過性に劣り傷が発生することがしばしば見受けられた。

[0004] これに対して、特開2002-79600号公報では、シリカゾル粒子と多官能アクリルモノマーから成り、ナノスケールで表面粗さを制御しナノポーラス構造を持つ低屈折率層を採用することにより、低屈折率化と塗膜の強度を同時に達成できるとの提案がなされているが、この反射防止膜はその最表面の耐アルカリ性と耐水性とが十分ではなかった。また、特開2003-202406号では、屈折率の低いシリカ微粒子を用いた低屈折率層の表面に撥水生／撥油性を有する防汚層を備えることにより、低屈折率と防汚性を達成することができるとの提案がなされているが、この反射防止膜は、低屈折率層の最表面付近に存在する親水性シリカ微粒子に対する耐アルカリ性と塗膜内部への耐水性とが十分なものではなかった。

[0005] 従って、低屈折率と機械的強度を備えてなり、かつ、低屈折率層の耐アルカリ性と耐水性とを兼ね備えた反射防止積層体の開発が依然として要求されている。

関連出願

- [0006] 本願は、特願2004-105739号(日本国)および特願2004-285050号(日本国)を基礎とする優先権主張を伴ったものであり、本願明細書は、これら特許出願の内容を包含するものである。

発明の開示

- [0007] 本発明者等は、本発明時に、反射防止積層体を形成する低屈折率層の構成材料に着目したところ、特定の平均粒子径を有し、かつ、疎水性処理を施された微粒子を低屈折率層の構成材料として採用することにより、それを用いた反射防止積層体の最表面における、耐水性、耐アルカリ性、および耐濡れ性を著しく改善することができるとの知見を得た。よって、本発明は耐水性、耐アルカリ性、および耐濡れ性を著しく改善し、視認性と耐擦過性とを向上させた反射防止積層体の提供をその目的とするものである。

- [0008] 従って、本発明による反射防止積層体は、
光透過性基材と、該光透過性基材の上に形成されてなる低屈折率層とを備えてなるものであって、

前記低屈折率層が、前記光透過性基材の表面或いは前記光透過性基材の上に形成されてなる一又は二以上の任意の層の最表面に形成されてなり、

前記低屈折率層が、平均粒子径が5〜300nmである疎水化処理された微粒子と、結着剤とにより形成されてなるものである。

- [0009] 本発明によれば、疎水化処理された微粒子を含んでなる低屈折率層を反射防止積層体の必須の層構成として採用することにより、低屈折率、耐水性、耐アルカリ性および耐濡れ性を実現し、それにより視認性と耐久性(耐擦過性、高硬度、高強度)とを著しく改善した反射防止積層体を提供することを可能とする。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 反射防止積層体

本発明による反射防止積層体は、光透過性基材の上に低屈折率層を直接形成してなるものか、または低屈折率層が光透過性基材の上に形成されてなる一又は複数の任意の層の最表面に形成されてなるものである。

[0011] 1. 低屈折率層

低屈折率層は疎水化された微粒子と、結着剤と、任意成分とにより形成されてよい。低屈折率層は、微粒子と、結着剤とを含んでなる組成物により形成されてなる単層構造であつてよく、またこれらの配合を変えて調整した組成物を用いて複数の層を積層させた構造であつてもよい。

[0012] 本発明の好ましい態様によれば、低屈折率層が、微粒子と結着剤とにより形成された層(第1の層)と、この層の上に前記結着剤のみを用いた層(第2の層)をさらに形成し、低屈折率層の最表面を平滑にしたものが挙げられる。この場合、第2の層の膜厚は30nm以下であればより好ましい。この膜厚であれば、低屈折率層よりも屈折率が高くても、分光カーブへの影響が殆ど無く、また平坦性を十分に実現することが可能となる。

[0013] この場合、第2の層は、第1の層の表面に吐出した微粒子を覆う用に形成され、かつ、低屈折率層の所望の膜厚とすることが好ましい。より具体的には、第1の層と第2の層の厚さの比が3:2(120nm:80nm)であり、好ましくは2:1(100nm:50nm)であり、より好ましくは3:1(99nm:33nm)であるように形成されてなるのが好ましい。

[0014] 微粒子の疎水化

本発明にあつては、疎水化された微粒子が利用される。疎水化される微粒子はそれ自体、疎水性、非疎水性、これらの両性のいずれであつてもよい。また、疎水化は、微粒子の全表面または内部構造までさらに行つてもよい。微粒子を疎水化する処理方法としては下記の方法が挙げられる。

[0015] 1) 低分子有機化合物による疎水化処理

低分子有機化合物を有機溶剤中に溶解させた溶液中に、微粒子(例えば、シリカ微粒子)を分散させた後に、有機溶剤を完全に蒸発除去することにより、微粒子を低分子有機化合物により処理(被覆)し疎水化する方法である。

低分子有機化合物は、その分子量(ポリスチレン換算による数平均分子量)が5千以下、好ましくは3千以下のものが挙げられ、その具体例としては、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸のような低分子有機カルボン酸、または低分子有機アミン等が挙げられる。

[0016] 2) 高分子化合物による表面被覆疎水化处理

微粒子表面の少なくとも一部に高分子化合物を被覆させる方法である。具体的には微粒子表面にモノマーを選択的に吸着させた後に高分子量化を行う手法、微粒子存在下での乳化重合法、マイクロカプセル化手法、分散重合法、懸濁重合法、シード重合法、スプレードライ法、冷却造粒法、超臨海流体を用いる方法、ヘテロ凝集法、乾式微粒子凝集法、相分離法(コアセルベーション法)、界面重合法、液中乾燥法(界面沈殿法)、オリフィス法、界面無機反応法、超音波法等を使用することができる。上記いずれかの手法を用いることで、所望の高分子化合物で表面の少なくとも一部を被覆することができる。

[0017] 高分子化合物は、その分子量(ポリスチレン換算による数平均分子量)が5千以上、好ましくは1万以上のものであり、疎水性が高いものほど好ましくは用いられる。このような高分子化合物の具体例としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、フッ素原子などの含ハロゲン系樹脂、アクリル系樹脂、含チッ素系樹脂、ポリビニルエーテル、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シリコン樹脂、PPO樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、アミノ樹脂、アセタール樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ペントン樹脂、天然ゴム、合成ゴム単独、及び/或いは複合物(ブレンドや共重合)、また下記3)で説明するカップリング剤を高分子量化したもの、または有機-無機ハイブリッド型高分子化合物が挙げられる。この有機-無機ハイブリッドポリマーのモノマーの具体例としては、アルコキシシラン等の有機金属化合物類が挙げられ、下記4)に例示されるモノマー又はポリマーと組み合わせて用いられる。好ましい有機-無機ハイブリッドポリマーの具体例としては、市販品としてコンポセランまたはユリアーノ(商品名:荒川化学工業株式会社製)が挙げられる。

[0018] 3) カップリング剤による疎水化处理

低分子有機化合物の代わりにカップリング剤を用いる以外は、上記1)と同様の処理を行うことにより、微粒子を疎水化する方法である。カップリング剤は多種多様なものを使用することが可能であるが、アルキル鎖を有するシランカップリング剤、フッ素原子を含有するシランカップリング剤(フッ素系シランカップリング剤)が好ましくは挙げられる。これらのカップリング剤により微粒子(好ましくは無機微粒子)の表面を疎水

化すると、特にフッ素含有バインダーに対して優れた相溶性が得られ、その結果、低屈折率層の白化を有効に防止できる。

[0019] アルキル鎖を有するシランカップリング剤の具体例としては、メチルトリエトキシシラン、トリメチルトリクロロシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0020] フッ素系シランカップリング剤の具体例としては、GE東芝シリコーン(株)製のフルオロアルキルシランカップリング剤(商品名:TSL8262、TSL8257、TSL8233、TSL8231等)、またはパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシランが挙げられる。また、屈折率に影響を及ぼさない範囲内で、他のケイ素以外の元素を有するカップリング剤の使用も可能であり、その具体例としては、味の素(株)より市販されているチタネートカップリング剤(商品名:プレニアクトKR-TTS、KR-46B、KR-55、KR-41B、KR-38S、KR-138S、KR-238S、KR-338X、KR-44、KR-9SA、KR-ET等が例示される);テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-プロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラsec-ブトキシチタン、テトラtert-ブトキシチタン等の金属アルコキシドが挙げられる。

[0021] 4) 疎水性ポリマーをグラフトすることによる疎水化

この方法は、具体的には以下の三つの方法に大別される。

4a) 微粒子によりポリマーの成長末端を補足させる方法

微粒子の表面に存在する親水性基(例えば、シリカの表面に存在する水酸基(-OH))はラジカルなどの活性種を補足する作用があるため、このような微粒子を存在させて多官能モノマー又はオリゴマーの重合反応を行うか、或いは多官能モノマー又はオリゴマーの重合系に無機超微粒子を添加することにより、微粒子表面に重合性

官能基を有するモノマー、オリゴマー又はポリマーを結合させて、微粒子を疎水化する方法である。

[0022] 4b) 微粒子の表面から重合反応を開始させる方法

ラジカル重合開始剤等の重合開始活性種を予め微粒子(例えば、シリカ)の表面に形成し、多官能モノマー又はオリゴマーを用いて微粒子表面からポリマーを成長させる方法である。この方法によれば、高分子量の重合反応性ポリマー鎖が容易に得られる。

[0023] 4c) 微粒子表面の親水性基と反応性基を有するポリマーとを結合させる方法

二官能以上の反応性基を有するポリマーを用いる方法であり、微粒子の水酸基(例えばシリカ表面の水酸基)と、ポリマー末端の反応性基とを直接結合させる方法、或いはポリマー末端の反応性基および／または微粒子の親水性基に他の反応性基を結合させた後に両者を結合させる方法である。

[0024] 4c)の方法は、多種多様なポリマーを用いることができ、比較的簡便な操作で、かつ、結合効率も良好であることから好ましいものといえる。この方法は、微粒子表面の水酸基と反応性基を有するポリマー間の脱水重縮合反応を利用するため、ポリマー及びその溶液中に微粒子(例えば、シリカ微粒子)を分散させて適温、適切な時間加熱することが必要である。例えば、シリカの場合、それとポリマーの量にもよるが、一般に80℃以上で3時間以上加熱することが好ましい。

[0025] 上記1)～4)の方法により、微粒子を疎水化することができるが、本発明の好ましい具体例を以下に説明する。シリカの表面を疎水化する場合、シリカ100重量部当たり、上記した疎水性化合物が1重量部以上の割合で存在していることが好ましい。また、シリカの表面に存在するポリマーのグラフト部分の数平均分子量は、300～20000の範囲にあることが好ましい。シリカに結合した重合性官能基の量は、元素分析法により測定することができる。

[0026] 微粒子

微粒子は、無機物、有機物のいずれでもあってよく、例えば、金属、金属酸化物、プラスチックからなるものが挙げられ、好ましくは酸化珪素(シリカ)微粒子が挙げられる。シリカ微粒子は結着剤(バインダー)の屈折率上昇を抑制しつつ、所望の屈折率

を付与することを可能とする。シリカ微粒子は結晶性、ゾル状、ゲル状の状態等を問わない。また、シリカ微粒子は市販品を使用することができ、例えば、アエロジル(デグサ社製)、コロイダルシリカ(日産化学工業製)等が好ましく使用することができる。

[0027] 本発明の好ましい態様によれば、「空隙を有する微粒子」を利用することが好ましい。「空隙を有する微粒子」は低屈折率層の層強度を保持しつつ、その屈折率を下げることを可能とする。本発明において、「空隙を有する微粒子」とは、微粒子の内部に気体が充填された構造及び／又は気体を含む多孔質構造体を形成し、微粒子本来の屈折率に比べて微粒子中の気体の占有率に反比例して屈折率が低下する微粒子を意味する。また、本発明にあつては、微粒子の形態、構造、凝集状態、塗膜内部での微粒子の分散状態により、内部、及び／又は表面の少なくとも一部にナノポーラス構造の形成が可能な微粒子も含まれる。

[0028] 空隙を有する無機系の微粒子の具体例としては、特開2001-233611号公報で開示されている技術を用いて調製したシリカ微粒子が好ましくは挙げられる。空隙を有するシリカ微粒子は製造が容易でそれ自身の硬度が高いため、バインダーと混合して低屈折率層を形成した際、その層強度が向上され、かつ、屈折率を1.20〜1.45程度の範囲内に調製することを可能とする。特に、空隙を有する有機系の微粒子の具体例としては、特開2002-80503号公報で開示されている技術を用いて調製した中空ポリマー微粒子が好ましく挙げられる。

[0029] 塗膜の内部及び／又は表面の少なくとも一部にナノポーラス構造の形成が可能な微粒子としては先のシリカ微粒子に加え、比表面積を大きくすることを目的として製造され、充填用のカラムおよび表面の多孔質部に各種化学物質を吸着させる除放材、触媒固定用に使用される多孔質微粒子、または断熱材や低誘電材に組み込むことを目的とする中空微粒子の分散体や凝集体を挙げることができる。そのような具体的としては、市販品として日本シリカ工業株式会社製の商品名NipsilやNipgelの中から多孔質シリカ微粒子の集合体、日産化学工業(株)製のシリカ微粒子が鎖状に繋がった構造を有するコロイダルシリカUPシリーズ(商品名)から、本発明の好ましい粒子径の範囲内のものを利用することが可能である。

[0030] 微粒子の平均粒子径は、5nm以上300nm以下であり、好ましくは下限が8nm以

上であり上限が100nm以下であり、より好ましくは下限が10nm以上であり上限が80nm以下である。微粒子の平均粒子径がこの範囲内にあることにより、低屈折率層に優れた透明性を付与することが可能となる。

[0031] 結着剤(バインダー)

結着剤は、1分子中に3個以上の電離放射線で硬化する官能基を有するモノマーが含まれる。本発明で使用するモノマーは、電離放射線により硬化する官能基(以下、「電離放射線硬化性基」と適宜呼ぶ)を有し、かつ、熱により硬化する官能基(以下、「熱硬化性基」と適宜呼ぶ)を有する。このため、このモノマーを含有する組成物(塗工液)を被塗工体の表面に塗布し、乾燥した後、電離放射線を照射し、又は電離放射線の照射と加熱を行うことにより、塗膜内の架橋結合等の化学結合を容易に形成し、塗膜を効率よく硬化させることができる。

[0032] このモノマーが有する「電離放射線硬化性基」は、電離放射線の照射により重合又は架橋等の大分子量化反応を進行させて塗膜を硬化させることができる官能基であり、例えば、光ラジカル重合、光カチオン重合、光アニオン重合のような重合反応、或いは、光二量化を経て進行する付加重合又は縮重合等の反応形式により反応が進行するものが挙げられる。その中でも、特に、アクリル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合基は、紫外線、電子線のような電離放射線の照射により直接的に、又は開始剤の作用を受けて間接的に光ラジカル重合反応を生じるものであり、光硬化の工程を含む取り扱いが比較的容易なものとして好ましい。

[0033] モノマー成分中に含まれていてもよい「熱硬化性基」は、加熱によって同一の官能基又は他の官能基との間で重合又は架橋等の大分子量化反応を進行させて硬化させることができる官能基であり、そのような基の具体例としては、アルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、水素結合形成基等が挙げられる。これらの官能基の中でも水素結合形成基は、微粒子が無機超微粒子である場合、微粒子表面に存在する水酸基との親和性にも優れており、該無機超微粒子及びその集合体のバインダー中での分散性を向上させるので好ましい。水素結合形成基のうち、特に水酸基が、バインダー成分への導入が容易で、コーティング組成物の保存安定性や熱硬化により無機系の空隙を有する微粒子表面に存在する水酸基との共有結

合を形成し、該空隙を有する微粒子が架橋剤として作用し、塗膜強度の更なる向上を図ることができるために特に好ましい。ここで、塗膜の屈折率を十分に低くするためには、モノマー成分の屈折率が1.65以下であることが好ましい。

[0034] 本発明による反射防止積層体の低屈折率層の形成に用いるコーティング組成物の結着剤としては、1分子中に2個以上の電離放射線硬化性基を有するモノマー成分が挙げられ、これは塗膜の架橋密度を向上させ、膜強度又は硬度を向上させるために好ましいものである。

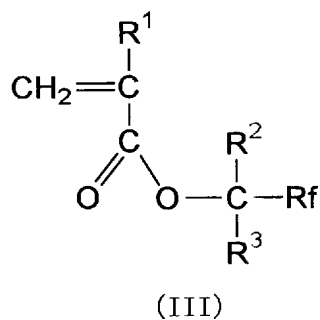
[0035] 塗膜の屈折率を下げ、撥水性を持たせるためには、分子中にフッ素原子を有することが望ましい。本発明においては、フッ素原子を含み、且つ数平均分子量が2万以上の電離放射線で硬化するポリマーと、1分子中に2個以上の電離放射線で硬化する官能基を有するフッ素含有及び／又は先の非含有のモノマーとの組合せを好ましくは用いることができる。この組合せによる組成物は、低屈折率組成物に成膜性（皮膜形成能）と低い屈折率を付与するための結着剤である電離放射線硬化型のフッ素原子を含有するモノマー及び／又はポリマーを含んでなるものである。

[0036] 分子中にフッ素原子を含有及び／又は非含有モノマー及び／又はオリゴマーは塗膜の架橋密度を高める効果があり、分子量が小さいので流動性が高い成分であり、コーティング組成物の塗工適性を向上させる効果がある。

フッ素原子含有ポリマーは、分子量が十分大きいので、フッ素原子含有及び／又は非含有モノマー及び／又はオリゴマーと比べて成膜性が高い。このフッ素原子含有ポリマーに、上記フッ素原子含有及び／又は非含有モノマー及び／又はオリゴマーとの組合せにより、流動性が向上され塗工液としての適性が改善され、架橋密度も高められるので塗膜の硬度又は強度を向上させることができる。

[0037] フッ素原子含有モノマーの具体例としては、フルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブタジエン、パーフルオロー2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等が挙げられる）、アクリルまたはメタクリル酸の部分及び完全フッ素化アルキル、アルケニル、アリールエステル類（例えば、下記式(III)又は下記式(IV)：

[化1]



[上記式中、

R^1 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、またはハロゲン原子を表し、

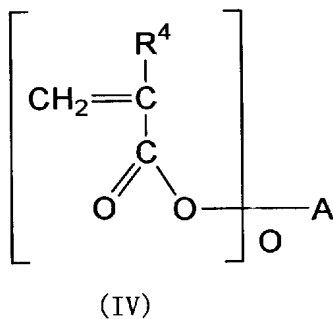
R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヘテロ環、アリール基または Rf で定義される基を表し、

Rf は完全または部分フッ素化されたアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環またはアリール基を表し、

R^1 、 R^2 、 R^3 および Rf はそれぞれフッ素原子以外の置換基を有していても良いものであり、

R^2 、 R^3 および Rf はそれらの2つ以上の基が互いに結合して環構造を形成しても良いものである]

[化2]



[上記式中、

A は完全または部分フッ素化された n 価の有機基を表し、

R^4 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基、またはハロゲン原子を表し、かつ、 R^4 はフッ素原子以外の置換基を有していても良いものであり、

n は2～8の整数である]

で表される化合物が挙げられる)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類、完全または部分フッ素化ビニルエステル類、完全または部分フッ素化ビニルケトン類等が挙げられる。

[0038] フッ素原子非含有モノマーの具体例としては、ペンタエリストールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリストールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレー;トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート等のトリ(メタ)アクリレート;ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体、ジペンタエリストールペンタアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート;または、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーが挙げられる。これらのフッ素非含有モノマー及び/又はオリゴマーは、二種以上を組み合わせ用いても良い。

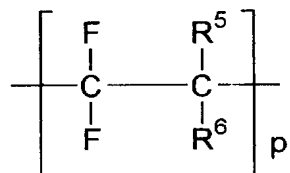
[0039] 互いに重合可能な重合性官能基を有するフッ素原子含有ポリマーとフッ素原子含有及び/又は非含有モノマーとを組み合わせた組成物は、フッ素原子含有ポリマーにより塗工用組成物の成膜性を向上させて、フッ素原子含有及び/又は非含有モノマーにより架橋密度を高め、塗工適性を向上させ、かつ、両成分のバランスによって優れた硬度と強度を塗膜に付与することができるので好ましい。この場合、数平均分子量が20,000〜500,000のフッ素原子含有ポリマーと数平均分子量が20,000以下のフッ素原子含有及び/又は非含有モノマーを組合せて用いることにより、塗工適性、成膜性、膜硬度、膜強度などを含めた諸物性の調整を容易に行えるので好ましい。

[0040] 分子中にフッ素を含有するポリマーとしては、上記したようなフッ素原子含有モノマーから任意に選ばれる1又は2以上のフッ素原子含有モノマーの単独重合体又は共重合体、或いは、1又は2以上のフッ素原子含有モノマーと1又は2以上のフッ素非含有モノマーとの共重合体を用いることができる。そのような具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン1、4-フルオロエチレン-6-フルオロプロピレン共重合体、4-フルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、4-フルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ポリピニリデンフルオライド、アクリルまたはメタクリル酸の部分及び完全フッ素化アルキル、アルケニル、アリールエステル類(例えば、上記式(III)又は上記式(IV)で表される化合物)の(共)重合体、フルオ

ロエチレン-炭化水素系ビニルエーテル共重合体、エポキシ、ポリウレタン、セルロース、フェノール、ポリイミド、シリコーン等各樹脂のフッ素変性品等が挙げられる。その他にも、市販品として、サイトップ(商品名:旭硝子(株)製)が挙げられる。

[0041] 上記中、本発明においては、下記式(V):

[化3]



(V)

[上記式中、

R^5 は水素原子、炭素数1〜3のアルキル基またはハロゲン原子を表し、

R^6 は直接或いは完全又は部分的にフッ素化されたアルキル鎖、アルケニル鎖、エステル鎖、エーテル鎖を介した完全又は部分的にフッ素化されたビニル基、(メタ)アクリレート基、エポキシ基、オキセタン基、アリアル基、マレイミド基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基を表し、

p は100〜10万である]

で表されるポリビニリデンフルオライド誘導体が、屈折率が低く、硬化性官能基の導入が可能で、且つ他の結着剤、空隙を有する微粒子との相溶性に優れるために特に好ましい。

[0042] 上記式(V)で表されるポリビニリデンフルオライド誘導体の具体例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート;トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体又はジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、或いは、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーを列挙することができる。これらのフッ素非含有モノマー及び／又はオリゴマーは、二種以上を組み合わせて用いても良い。

[0043] 結着剤成分に属するモノマー、オリゴマー、ポリマー、及び、結着剤成分に属しな

いモノマー、オリゴマー、ポリマーを適宜組み合わせ、成膜性、塗工適性、電離放射線硬化の架橋密度、フッ素原子含有量、熱硬化性を有する極性基の含有量等の諸性質を調節することができる。例えば、モノマー、オリゴマーにより架橋密度と加工適性が向上し、ポリマーによりコーティング組成物の成膜性が向上する。

本発明においては、結着剤成分の中から数平均分子量(GPC法で測定したポリスチレン換算数平均分子量)が20,000以下のモノマーと数平均分子量が20,000以上のポリマーを適宜組み合わせ、塗膜の諸性質を容易に調節することが可能である。

[0044] 任意の成分

低屈折率層は、疎水化处理された微粒子と、結着剤を含んでなるものであるが、さらに必要に応じて、フッ素系化合物および／またはケイ素化合物、分子中にフッ素原子を含む電離放射線硬化型樹脂組成物以外の結着剤等を含んでなるものであつてよい。さらに、低屈折率層形成用塗工液には、溶剤、重合開始剤、硬化剤、架橋剤、紫外線遮断剤、紫外線吸収剤、表面調整剤(レベリング剤)、またはその他の成分が含まれていても良い。

[0045] 1) フッ素系化合物および／またはケイ素系化合物

低屈折率層は、分子中にフッ素原子を含む電離放射線硬化型樹脂組成物および微粒子の何れに対しても相溶性を有するフッ素系化合物および／またはケイ素系化合物を含有してもよく、寧ろ好ましい。フッ素系化合物および／またはケイ素系化合物を含ませることにより、最表面に用いられる塗膜表面の平坦化又は反射防止積層体に必要とされる防汚性、耐擦傷性の向上に効果がある滑り性を付与することができる。

[0046] 本発明においては、さらにフッ素系化合物および／またはケイ素化合物の少なくとも一部が、電離放射線硬化型樹脂組成物と、化学反応により共有結合を形成して塗膜最表面に固定されてなるものが好ましく、これにより、反射防止積層体が製品化後に必要とされる防汚性又は耐擦傷性の向上に効果がある滑り性を長期間安定に保持することが可能となる。

[0047] フッ素系化合物の具体例としては、

パーフルオロアルキル基〔式： $\text{C}_d\text{F}_{2d+1}$ で表され、好ましくはdが1～2の整数である〕

、

パーフルオロアルキレン基〔式： $-(\text{CF}_2)_g-$ で表され、好ましくはgが1～50の整数である〕、

パーフルオロアルキルエーテル基〔式： $\text{F}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_e-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ で表され、好ましくはeが1～50の整数である〕、

パーフルオロアルケニル基〔例えば、式： $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$ 、式： $(\text{CF}_8)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_2\text{F}_8)-$ 、および式： $((\text{CF}_s)_2\text{CF})_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)-$ 等で例示される基〕を有する化合物またはこれらの混合物が好ましくは挙げられる。

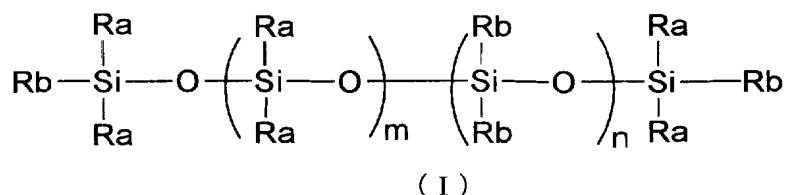
[0048] 上記の官能基を含む化合物であれば、フッ素系化合物の構造は特に限定されるものではなく、例えば、含フッ素モノマーの重合体または含フッ素モノマーと非フッ素モノマーの共重合体等を用いることもできる。それらの中でも特に、含フッ素モノマーの単独共重合体、または含フッ素モノマーと非フッ素モノマーとの共重合体のいずれかで構成される含フッ素系重合体セグメントと、非フッ素系重合体セグメント、とから成るブロック共重合体またはグラフト共重合体が好ましくは用いられる。

[0049] このような共重合体においては、含フッ素系重合体セグメントが、主に防汚性と撥水撥油性を高める機能を有し、一方、非フッ素系重合体セグメントが、結着剤との相溶性が高いことから、アンカー機能を有する。したがって、このような共重合体を用いた反射防止積層体においては、繰り返し表面が擦られた場合であってもこれらフッ素系化合物の剥離が防止され、防汚性などの諸性能を長期間維持できるという効果がある。

[0050] フッ素系化合物は市販の製品として入手することができ、例えば、日本油脂製モディパーFシリーズ(商品名)、大日本インキ化学工業社製ディフェンサMCFシリーズ(商品名)等が好ましく用いられる。

[0051] フッ素系化合物または／およびケイ素系化合物は、下記式(I)：

[化4]



(上記式中、

Raは、炭素数1〜20のアルキル基を表し、

Rbは非置換の炭素数1〜20のアルキル基、或いはアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアルキルエーテル基、または(メタ)アクリロイル基で置換された炭素数1〜20のアルキル基、炭素数1〜3のアルコキシ基、またはポリエーテル変性基を表し、

RaおよびRbは互いに同一または異なるものであってよく、

mは0〜200の整数であり、

nは0〜200の整数である)

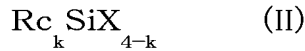
で表される構造を有するものが好ましい。

[0052] 上記式(I)で表される基本骨格を持つポリジメチルシリコーンは、一般に表面張力が低く、撥水性又は離型性に優れていることが知られているが、側鎖あるいは末端に種々の官能基を導入することで、更なる効果を付与することができる。例えば、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、(メタ)アクリロイル基、アルコキシ基等を導入することにより反応性を付与でき、前記分子中にフッ素原子を含む電離放射線硬化型樹脂組成物との化学反応により共有結合を形成できる。また、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアルキルエーテル基を導入することで、耐油性又は潤滑性等を付与できる。さらに、ポリエーテル変性基を導入することで、レベリング性又は潤滑性を向上させることができる。

[0053] このような化合物は、市販品を入手することができ、例えば、フルオロアルキル基を有するシリコーンオイルFL100(商品名:信越化学工業社製)、ポリエーテル変性シリコーンオイルTSF4460(商品名、GE東芝シリコーン社製)等が挙げられ、目的に合わせて種々の変性シリコーンオイルを入手できる。

[0054] また、本発明の好ましい態様として、フッ素系または／およびケイ素系化合物は下

記式(II)：



[上記式中、

Rcはパーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基、またはパーフルオロアルキルエーテル基を含む炭素数3～1000の炭化水素基を示し、

Xは炭素数1～3のアルコキシ基(例えば、メキシ基、エトキシ基、もしくはプロポキシ基)、メキシメキシ基若しくはメキシエトキシ基等のオキシアルコキシ基、または、ハロゲン基(例えば、クロル基、ブロモ基もしくはヨード基)等の加水分解性基であり、同一でも異なってもよく、

kは1～3の整数である]

で表される構造が挙げられる。

[0055] このような加水分解性基を含むことにより、特に無機成分の微粒子を用いた場合、微粒子表面の水酸基と共有結合または水素結合を形成し易く、密着性を保持できるという効果を有する。このような構造を有する化合物としてはフルオロアルキルシラン等が挙げられ、また市販品としてTSL8257(商品名:GE東芝シリコーン社製)等が挙げられる。

[0056] フッ素系化合物および／またはケイ素系化合物の含有量は、分子中にフッ素原子を含む電離放射線硬化型樹脂組成物と微粒子の総重量に対して、0.01～10重量%、好ましくは0.1～3.0重量%の範囲であることが好ましい。含有量が上記の範囲内にあることにより、反射防止積層体に防汚性および滑り性を十分に付与することができ、かつ、その塗膜の強度を十分なものとすることができる。

[0057] フッ素系化合物および／またはケイ素系化合物は、単独または二種以上を混合して用いても良い。これらの化合物を適宜選択し使用することにより、防汚性、撥水／撥油性、滑り性、耐擦傷性、耐久性等の諸性質を調節し、目的とする機能を発現させることができる。

[0058] 2) 重合開始剤

重合開始剤は、フッ素原子含有成分を主体とする結着剤、電離放射線硬化性能が付与された微粒子、及び、任意成分である他のバインダー成分の電離放射線硬化

性基が、電離放射線照射によって直接重合反応を生じにくい場合等において、バインダー成分及び微粒子の反応形式に合わせて、適宜添加されてよい。

[0059] 例えば、フッ素原子含有成分を主体とする結着剤の電離放射線硬化性基がエチレン性不飽和結合である場合には、光ラジカル重合開始剤を用いる。

光ラジカル重合開始剤の具体例としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物等が挙げられる。これらの具体例としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケトン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン等が挙げられ、好ましくは、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、及び、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンが挙げられ、これらは少量でも電離放射線の照射による重合反応の開始を促進する働きを有するので好ましい。

[0060] これらのものは単独または二種以上の組合せで用いることができる。上記した化合物は市販品をも利用することができ、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンはイルガキュア (Irgacure) -184 (商品名:チバスペシャリティーケミカルズ(株))として入手可能である。

[0061] 光ラジカル重合開始剤は、フッ素原子含有成分を主体とする結着剤の総重量(100重量部)に対して、3-15重量部の割合で配合する。

[0062] 3) 硬化剤

硬化剤は、フッ素原子含有成分を主体とする結着剤の熱硬化性極性基の熱硬化反応を促進するために配合されてよい。熱硬化性極性基が水酸基である場合には、硬化剤としてはメチロールメラミン等の塩基性基を有する化合物、金属アルコキンド等の加水分解により水酸基を発生する加水分解性基を有する化合物が挙げられる。「塩基性基」は、アミン、ニトリル、アミド、イソシアネート基が好ましく挙げられる。「加

水分解性基」としては、アルコキシ基が好ましくは挙げられる。

[0063] フッ素原子含有成分を主体とする結着剤の熱硬化性極性基がエポキシ基である場合には、塗工用組成物中に、硬化剤として、通常、多価カルボン酸無水物又は多価カルボン酸を用いる。多価カルボン酸無水物の具体としては、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ジメチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、無水ナジン酸等の脂肪族または脂環族ジカルボン酸無水物；1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族多価カルボン酸二無水物；無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテイト、グリセリントリトリメリテイト等のエステル基含有酸無水物が挙げられ、好ましくは芳香族多価カルボン酸無水物が挙げられる。また、市販のカルボン酸無水物からなるエポキシ樹脂硬化剤も好適に用いることができる。

[0064] 本発明に用いられる多価カルボン酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸等の脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸を挙げることができ、好ましくは芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。硬化剤は、フッ素原子含有成分を主体とする結着剤の総重量(100重量部)に対して0.05〜30.0重量部の割合で用いることができる。

[0065] 低屈折率層の物性

1) 水に対する接触角

本発明による好ましい態様によれば、低屈折率層は水に対する接触角が90°以上、好ましくは、100°以上であることが好ましい。水に対する接触角がこの値とされることにより、耐水性、耐アルカリ性、耐濡れ性を実現することができ、低屈折率層の機械的性能を長期的に維持することが可能となる。水に対する接触角が大きい程、塗

膜の表面は水にぬれない、すなわち水を含むアルカリ等が塗膜内部に含浸しなくなる。具体的にはJIS R 3257:1999 「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して協和界面科学(株)製の顕微鏡式接触角計CA-QIシリーズを用いて測定した。

[0066] 2) 屈折率

低屈折率層は、その屈折率が1.45以下、好ましくは1.42以下である。

3) 平均粗さ

低屈折率層はその最表面の $5\mu\text{m}^2$ の平面領域において、10点平均粗さ(R_z)が100nm以下、好ましくは80nmであり、算術平均粗さ(R_a)が1nm以上30nm以下であり、好ましくは上限が2nm以下であり下限が25nm以上である。

平均粗さの測定方法は、表面形状を2次元または3次元のプロファイルとして測定する方法である。曲線そのものを客観的に比較するのは難しいのでそのプロファイル曲線データから色々な粗さ指数を計算する。

10点平均粗さ(R_z)とは、平均値からの偏差値のうち、最大のものから上位5つ偏差値の平均と最小のものから下位5つの偏差値の絶対値の平均値の和であり、算術平均粗さ(R_a)とは、算術平均値に対する偏差の絶対値に対する平均値である。

実際には走査型プローブ顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いて測定する。

4) 耐水性を評価するために、JIS K6902試験方法に準じて、試験用の紅茶液を用いて反射率の差により測定することができる。

[0067] 2. 光透過性基材

光透過性基材は、光を透過するものであれば、透明、半透明、無色または有色を問わないが、好ましくは無色透明のものがよい。光透過性基材の具体例としては、ガラス板;トリアセテートセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、アクリル系樹脂;ポリウレタン系樹脂;ポリエステル;ポリカーボネート;ポリスルホン;ポリエーテル;トリメチルペンテン;ポリエーテルケトン;(メタ)アクリロニトリル等により形成した薄膜等が挙げられる。

光透過性基材の厚さは、 $30\mu\text{m}$ 〜 $200\mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは $50\mu\text{m}$ 〜 200

μm である。

[0068] 3. 任意の層

本発明による反射防止積層体は、光透過性基材と、低屈折率層とを少なくとも備えてなるものであるが、任意の層をさらに備えてなるものであってもよい。

[0069] 1) ハードコート層

ハードコート層は、反射防止積層体に耐擦傷性、強度等の性能を向上させる目的で形成されてよい。「ハードコート層」とは、JIS5600-5-4:1999で規定される鉛筆硬度試験で「H」以上の硬度を示すものをいう。ハードコート層は、電離放射線硬化型樹脂組成物を使用して形成することが好ましく、より好ましくは(メタ)アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエーテル樹脂、多価アルコール、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートモノステアレート等のジ(メタ)アクリレート;トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート誘導体、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の多官能化合物としてのモノマー類、またはエポキシアクリレート又はウレタンアクリレート等のオリゴマーを使用することができる。

[0070] ハードコート層の膜厚(硬化時)は0.1~100 μm 、好ましくは0.8~20 μm の範囲にあることが好ましい。膜厚がこの範囲にあることにより、ハードコート層としての機能を十分に発揮することができる。ハードコート層が、1.57~1.70の屈折率として形成される場合、それ自体が他の屈折率層である中屈折率層または高屈折率層としての機能を兼ね備えることができ、反射防止性をより向上させることができる。

[0071] 本発明の好ましい態様によれば、ハードコート層は下記の用にして形成されることがより好ましい。

樹脂

樹脂としては、透明性のものが好ましく、その具体例としては、紫外線または電子線により硬化する樹脂である電離放射線硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂と溶剤

乾燥型樹脂との混合物、または熱硬化型樹脂の三種類が挙げられ、好ましくは電離放射線硬化型樹脂が挙げられる。

[0072] 電離放射線硬化型樹脂の具体例としては、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば比較的分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の(メタ)アクリレート等のオリゴマー又はプレポリマー、反応性希釈剤が挙げられ、これらの具体例としては、エチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、ポリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0073] 電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂として使用する場合には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤の具体例としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類が挙げられる。また、光増感剤を混合して用いることが好ましく、その具体例としては、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、ポリ-n-ブチルホスフィン等が挙げられる。

[0074] 電離放射線硬化型樹脂に混合して使用される溶剤乾燥型樹脂としては、主として熱可塑性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂は一般的に例示されるものが利用される。溶剤乾燥型樹脂の添加により、塗布面の塗膜欠陥を有効に防止することができる。本発明の好ましい態様によれば、透明基材の材料がTAC等のセルロース系樹脂の場合、熱可塑性樹脂の好ましい具体例として、セルロース系樹脂、例えばニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。

[0075] 熱硬化性樹脂の具体例としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹

脂、メラニン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、ケイ素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂を用いる場合、必要に応じて、架橋剤、重合開始剤等の硬化剤、重合促進剤、溶剤、粘度調整剤等をさらに添加して使用することができる。

[0076] 溶剤

ハードコート層を形成するには、上記成分を溶剤とともに混合したハードコート層用組成物を利用する。溶剤の具体例としては、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；またはこれらの混合物が挙げられ、好ましくは、ケトン類、エステル類が挙げられる。

任意成分

[0077] 1) 重合開始剤

ハードコート層を形成する際に、光重合開始剤を用いることができ、その具体例としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンが挙げられる。この化合物は市場入手可能であり、例えば商品名イルガキュア184(チバスペシャリティーケミカルズ社製)が挙げられる。ハードコート層は、帯電防止剤(導電剤)および／または防眩性剤を含んでなるものであってもよい。帯電防止剤、防眩性剤は後記するものと同様であってよい。

[0078] 2) 帯電防止剤および／または防眩剤

ハードコート層は、帯電防止剤および／または防眩剤を含んでなるものが好ましい。帯電防止剤と防眩剤とは、後記する帯電防止層と防眩層で説明するのと同様であってよい。

[0079] ハードコート層の形成

ハードコート層は、上記した樹脂と溶剤と任意成分とを混合して得た組成物を光透過性基材に塗布することにより形成されてよい。本発明の好ましい態様によれば、上記の液体組成物に、フッ素系またはシリコン系などのレベリング剤を添加することが

好ましい。レベリング剤を添加した液体組成物は、塗布または乾燥時に塗膜表面に対して酸素による硬化阻害を有効に防止し、かつ、耐擦傷性の効果とを付与することを可能とする。

[0080] 組成物を塗布する方法としては、ロールコート法、ミヤバーコート法、グラビアコート法等の塗布方法が挙げられる。液体組成物の塗布後に、乾燥と紫外線硬化を行う。紫外線源の具体例としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク灯、ブラックライト蛍光灯、メタルハライドランプ灯の光源が挙げられる。紫外線の波長としては、190〜380nmの波長域を使用することができる。電子線源の具体例としては、コッククロフトワルト型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、または直線型、ダイナミロン型、高周波型等の各種電子線加速器が挙げられる。

[0081] 2) 帯電防止層

帯電防止層は、反射防止積層体に、静電気の発生の抑制、ゴミの付着の排除、および外部からの静電気障害の抑制を図るために設けられてよい。帯電防止層は反射防止積層体の表面抵抗値を $10^{12}\Omega/\square$ 以下とする働きを担うものが好ましいが、その一方で、表面抵抗値が $10^{12}\Omega/\square$ 以上であっても、静電気の発生の抑制等の上記諸機能を発揮できるのであれば帯電防止層を設けることが好ましい。

[0082] 帯電防止層を形成する帯電防止剤の具体例としては、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、第1〜第3アミノ基等のカチオン性基を有する各種のカチオン性化合物、スルホン酸塩基、硫酸エステル塩基、リン酸エステル塩基、ホスホン酸塩基などのアニオン性基を有するアニオン性化合物、アミノ酸系、アミノ硫酸エステル系などの両性化合物、アミノアルコール系、グリセリン系、ポリエチレングリコール系などのノニオン性化合物、スズおよびチタンのアルコキシドのような有機金属化合物およびそれらのアセチルアセトナート塩のような金属キレート化合物等が挙げられ、さらに上記に列記した化合物を高分子量化した化合物が挙げられる。また、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、または金属キレート部を有し、かつ、電離放射線により重合可能なモノマーまたはオリゴマー、或いは電離放射線により重合可能な重合可能な官能基を有するカップリング剤のような有機金属化合物等の重合性化合物もまた帯電防止

剤として使用できる。

[0083] さらに、粒子径が100nm以下の超微粒子、例えば酸化スズ、スズドープ酸化インジウム(ITO)、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、インジウムドープ酸化亜鉛(AZO)、酸化アンチモン、酸化インジウム等もまた帯電防止剤として使用できる。このような化合物は、粒子径が可視光線の波長以下の100nm以下であることから、製膜後塗膜は透明であり、反射防止積層体の性能を損うことがない。

[0084] 本発明の別の態様によれば、上記したハードコート層、下記する防眩層および他の屈折率層に、帯電防止剤を添加することにより、これらの層に帯電防止能力を付与してもよい。

[0085] 3) 防眩層

防眩層は、透過性基材とハードコート層または低屈折率層との間に形成されてよい。防眩層は電離放射線硬化型樹脂組成物と微粒子とにより形成されてよく、電離放射線硬化型樹脂組成物は、ハードコート層で説明したものから適宜選択されてよい。微粒子は無機系、有機系のいずれであってもよいが、樹脂ビーズが好ましくは挙げられる。

[0086] 本発明の好ましい態様によれば、防眩層は下記の用にして形成されることがより好ましい。防眩層が、微粒子の平均粒径を $R(\mu m)$ とし、防眩層凹凸の凸部分の鉛直方向での基材面からの距離の最大値を $H_{max}(\mu m)$ とし、防眩層の凹凸の平均間隔を $S_m(\mu m)$ とし、凹凸部の平均傾斜角を θ_a とした場合に、下記式：

$$8R \leq S_m \leq 30R$$

$$R < H_{max} < 3R$$

$$1.3 \leq \theta_a \leq 2.5$$

$$1 \leq R \leq 8$$

全てを同時に満たすものが好ましい。

[0087] また、本発明の別の好ましい様態によれば、微粒子と透明樹脂組成物の屈折率をそれぞれ、 n_1 、 n_2 とした場合に、 $\Delta n = |n_1 - n_2| < 0.1$ を満たすものであり、かつ、防眩層内部のヘイズ値が55%以下である防眩層が好ましい。

[0088] 防眩剤

防眩剤としては微粒子が挙げられ、微粒子の形状は、真球状、楕円状などのものであってよく、好ましくは真球状のものが挙げられる。また、微粒子は無機系、有機系のものが挙げられるが、好ましくは有機系材料により形成されてなるものが好ましい。微粒子は、防眩性を発揮するものであり、好ましくは透明性のものがよい。微粒子の具体例としては、プラスチックビーズが挙げられ、より好ましくは、透明性を有するものが挙げられる。プラスチックビーズの具体例としては、スチレンビーズ(屈折率1.59)、メラミンビーズ(屈折率1.57)、アクリルビーズ(屈折率1.49)、アクリルスチレンビーズ(屈折率1.54)、ポリカーボネートビーズ、ポリエチレンビーズなどが挙げられる。微粒子の添加量は、透明樹脂組成物100重量部に対し、2〜30重量部、好ましくは10〜25重量部程度である。

[0089] 防眩層用組成物を調整する際に沈降防止剤を添加することが好ましい。沈降防止剤を添加することにより、樹脂ビーズの沈殿を抑制し、溶媒内に均一に分散させることができるからである。沈降防止剤の具体例としては、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim0.25\mu\text{m}$ 程度のシリカビーズが挙げられる。

[0090] 防眩層の膜厚(硬化時)は $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.8\sim10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。膜厚がこの範囲にあることにより、防眩層としての機能を十分に発揮することができる。

[0091] 4) 他の屈折率層(高屈折率層と中屈折率層)

本発明の好ましい態様によれば、他の屈折率層(高屈折率層と中屈折率層)が反射防止性をさらに向上させるために設けられてよく、好ましくはハードコート層と低屈折率層との間に設けられてなるものがよい。これらの屈折率層の屈折率は $1.46\sim2.00$ の範囲内で設定されてよい。また、本発明にあつては、中屈折率層は、その屈折率が $1.46\sim1.80$ の範囲内のものを意味し、高屈折率層は、その屈折率が $1.65\sim2.00$ の範囲内のものを意味する。

[0092] これら屈折率層は、電離放射線硬化型樹脂と、粒子径 100nm 以下であり、所定の屈折率を有する超微粒子とにより形成されてよい。このような微粒子の具体例(かっこ内は屈折率を示す)としては、酸化亜鉛(1.90)、チタニア(2.3〜2.7)、セリア(1.95)、スズドープ酸化インジウム(1.95)、アンチモンドープ酸化スズ(1.80)、イット

リア(1.87)、ジルコニア(2.0)が挙げられる。

[0093] 超微粒子の屈折率は電離放射線硬化型樹脂よりも高いものが好ましい。屈折率層の屈折率は超微粒子の含有率によって一般に定まることから、超微粒子の添加量が多い程、屈折率層の屈折率は高くなる。よって、電離放射線硬化型樹脂と、超微粒子との添加比率を調整することにより、屈折率を1.46〜1.80の範囲内のものとした、高屈折率層または中屈折率層を形成することが可能である。

[0094] 超微粒子が導電性を有するものであれば、このような超微粒子を用いて形成された他の屈折率層(高屈折率層または中屈折率層)は帯電防止性を兼ね備えたものとなる。

[0095] 高屈折率層または中屈折率層は、化学蒸着法(CVD)、物理蒸着法(PVD)などの蒸着法により形成した酸化チタン又は酸化ジルコニウムのような屈折率の高い無機酸化物の蒸着膜とし、あるいは、酸化チタンのような屈折率の高い無機酸化物微粒子を分散させた塗膜とすることができる。

[0096] 5) 防汚層

本発明の好ましい態様によれば、低屈折率層の最表面の汚れ防止を目的として防汚層を設けてもよく、好ましくは低屈折率層が形成された光透過性基材の一方の面と反対の面側に防汚層が設けられてなるものが好ましい。防汚層は、反射防止積層体に対して防汚性と耐擦傷性のさらなる改善を図ることが可能となる。

[0097] 防汚層用剤の具体例としては、分子中にフッ素原子を有する電離放射線硬化型樹脂組成物への相溶性が低く、低屈折率層中に添加することが困難とされるフッ素系化合物および／またはケイ素系化合物、分子中にフッ素原子を有する電離放射線硬化型樹脂組成物および微粒子に対して相溶性を有するフッ素系化合物および／またはケイ系化合物が挙げられる。

[0098] 反射防止積層体の製造方法

低屈折率層の形成

低屈折率層を光透過性基材または任意の層の最表面に形成するためには、低屈折率層用塗工液を調整する。

[0099] 塗工液の調整

塗工液は、一般的な調製法に従って、微粒子、結着剤、その他の成分を混合し分散処理することにより調整されてよい。混合分散には、ペイントシェーカー又はビーズミル等で適切に分散処理することが可能となる。

[0100] 溶剤

低屈折率層用塗工液を調整する際に、固形成分を溶解分散し、濃度を調整し、塗工適性を向上させるために溶剤を必要に応じて用いてもよい。溶剤は特に制限されず、種々の有機溶剤を使用することができ、そのような具体例としては、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；またはこれらの混合物が挙げられ、好ましくは、ケトン類が挙げられる。

[0101] ケトン類を用いて調整した塗工液を使用すると、基材表面に容易に薄く均一に塗布することができ、かつ、塗工後において溶剤の蒸発速度が適切で乾燥むら等を有効に抑制し、均一な薄さの大面積塗膜を容易に形成しうる。特に、ハードコート層に防眩層または防眩剤を塗布した後に、屈折率層を塗工する場合、ケトン系溶剤を用いて塗工液調製すると、このような微細凹凸の表面に均一に塗工することができ、塗工むらを防止できる。

[0102] ケトン系溶剤としては、一種のケトンからなる単独溶剤、二種以上のケトンからなる混合溶剤、及び、一種又は二種以上のケトンと共に他の溶剤を含有しケトン溶剤としての性質を失っていないものを用いることができる。好ましくは、溶剤の70重量%以上、特に80重量%以上を一種又は二種以上のケトンで占められているケトン系溶剤が用いられる。また、溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後の保存時に凝集を来たさず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度のコーティングのための低屈折率用塗工液を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作業に適した濃度に希釈するのが好ましい。

[0103] 固形分と溶剤の合計量を100重量部とした時に、全固形分0.5～50重量部に対して、溶剤を50～95.5重量部、さらに好ましくは、全固形分10～30重量部に対して

、溶剤を70〜90重量部の割合で用いることにより、特に分散安定性に優れ、長期保存に適した低屈折率層用塗工液が得られる。

[0104] 塗工

低屈折率層用塗工液は光透過型基材または任意の層の最表面に塗布される。塗布法の具体例としては、スピコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ピードコーター法等の各種方法を用いることができる。

[0105] 任意の層の形成

反射防止積層体は、光透過型基材と低屈折率層以外に任意の層を形成してもよいが、この場合の任意の層の形成は、各層を形成する塗工液を調整し、低屈折率層を形成する方法と同様の方法により形成されてよい。

実施例

[0106] 本発明の内容を下記の実施例により詳細に説明するが、本発明の内容は実施例の内容に限定して解釈されるものではない。

[0107] 1. 微粒子の疎水化处理

1) カップリング剤処理

イソプロピルアルコール分散鎖状コロイダルシリカ (IPA-ST-UP; 日産化学工業(株)製; 固形分15%; 1次粒子径9〜15nmのシリカが鎖状に連結) をロータリーエバポレーターに導入し、イソプロピルアルコールからメチルイソブチルケトンに溶媒置換を行い、シリカ微粒子20重量%の分散液を得た。このメチルイソブチルケトン分散液100重量部に3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランを5重量部添加し、50℃で1時間加熱処理することにより、疎水化处理された鎖状シリカ微粒子20重量%のメチルイソブチルケトン分散液を得た。

[0108] 2) ポリマーグラフト処理

多孔質シリカ微粒子 (Nipsil SS50F: 商品名、日本シリカ工業(株)製、一次粒子径20nm、屈折率1.38、比表面積82m²/g) 5.0g、両末端にOH基を持つポリジメチルシロキサン (HK-20; 数平均分子量6000; 東亜合成株式会社) 10.0g、メチルイソブチルケトン40.0gを攪拌容器に入れ、混合物の4倍量のジルコニアビーズ(φ

0.3mm)を媒体に用いてペイントシェーカーで3時間振とうし、分散溶液を得た。この分散溶液を冷却管を取り付けたフラスコに移し、100℃で5時間攪拌して反応性ポリマーの一部を多孔質シリカに共有結合させた。

反応終了後、反応液を遠心分離装置に導入し、微粒子を沈降させて上澄みを除去し、再びメチルイソブチルケトンを追加して超音波処理を行い、超微粒子を最分散させた後に遠心分離機をかける処理を、超微粒子の沈降後の上澄みにポリマー成分が確認できなくなるまで繰り返して行った。最終的な分散液の固形分は20重量%に調製した。

洗浄後のシリカ微粒子を室温で減圧乾燥させて、ポリマーを結合させたシリカ微粒子を得た。超微粒子表面に結合したポリマー量は、熱重量分析で加熱分解するポリマー量より15重量%であった。

[0109] 2. 低屈折率層用塗工液の調製

以下の組成物を混合して塗工液を調製した。

塗工液1

フッ素原子含有バインダー樹脂 20 質量部

(オプスターJM5010:商品名、ジェイエスアール(株)製、
屈折率1.41、固形分10重量%、メチルエチルケトン溶液)

光重合開始剤 0.1質量部

(イルガキュア907:商品名、チバスペシヤリティーケミカルズ製)

1. 1)カップリング剤処理した微粒子分散液 2.5重量部

フッ素系添加剤 0.4質量部

モディパーF3035(商品名、日本油脂(株)製;固形分30重量%)

塗工液2

1. 2)ポリマーグラフト処理した微粒子分散液を使用した以外は塗工液1同様に
して塗工液2を調製した。

塗工液3

F3035を追加しない以外は塗工液1と同様に塗工液3を調製した。

塗工液4

F3035を添加しない以外は塗工液2と同様にして塗工液4を調製した。

塗工液5

カップリング剤処理を行わなかったイソプロピルアルコール分散鎖状コロイダルシリカを使用した以外は塗工液1と同様にして塗工液5を調製した。

塗工液6

ポリマーグラフト処理を行わなかった多孔質シリカ微粒子を使用した以外は塗工液2と同様にして塗工液6を調製した。

[0110] 3. 光透過性基材へのハードコート層の形成

下記成分を混合してハードコート層用塗工液を調製した。

ハードコート層用塗工液

ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA) 5質量部

光重合開始剤 0.25質量部

(イルガキュア184:商品名、チバスペンタリティーケミカルズ製)

メチルイソブチルケトン 94.75質量部

[0111] 塗工

ハードコート層用塗工液を厚み80 μ mのトリアセテートセルローズ(TAC)フィルム上にバーコーティングし、乾燥により溶剤を除去した後、紫外線照射装置(フュージョンUVシステムジャパン(株)、光源Hバルブ)を用いて、照射線量108mJ/cm²で紫外線照射を行い、ハードコート層を硬化させて、膜厚2 μ mの基材／ハードコート層の積層体を得た。

[0112] 4. 反射防止積層体の調製

実施例1

上記3で調製した基材／ハードコート層の積層体に、低屈折率層用塗工液1をバーコーティングし、乾燥させることにより溶剤を除去した後、紫外線照射装置(フュージョンUVシステムジャパン(株)、光源Hバルブ)を用いて、照射線量200mJ/cm²で紫外線照射を行い、塗膜を硬化させて、基材／ハードコート層／低屈折率層の反射防止積層体を得た。膜厚は、反射率の極小値が波長550nm付近になるように調製した。

[0113] 実施例2

低屈折率層用塗工液2を使用した以外は、実施例1と同様にして、反射防止積層体を調製した。

[0114] 実施例3

低屈折率層用塗工液3を使用した以外は、実施例1と同様にして、反射防止積層体を調製し、さらに、この最表面に、下記組成の塗工液を30nmの厚みで塗工し、70℃で4分間熱硬化させることによりオーバーコート層を形成した反射防止積層体を調製した。

塗工液(オーバーコート層用)

フッ素変性シリコーン 6.7重量部

KP-801M(商品名、信越化学工業社製;固形分3重量%)

フッ素系溶剤 93.3重量部

FC-40(商品名、住友3M社製)

[0115] 実施例4

低屈折率層用塗工液4を使用した以外は、実施例3と同様にして、反射防止積層体を調製した。

[0116] 比較例1

低屈折率層用塗工液5を使用した以外は、実施例1と同様にして、反射防止積層体を調製した。

[0117] 比較例2

低屈折率層用塗工液6を使用した以外は、実施例1と同様にして、反射防止積層体を調製した。

[0118] 評価試験

実施例1〜比較例2の各反射防止積層体について、弱アルカリ性クリーナー[クリーナーIC-100S(株式会社ライオン事務器)]をベンコットに浸漬して1kg苛重で30回往復した前後における下記物性を測定し評価し、その試験前後の結果を下記表1(試験前)および表2(試験後)に記載した。

[0119] 評価1:表面粗さ測定

原子間力顕微鏡AFM (NanoScope STM/AFM : デジタルインスツルメンタル社製) を用い走査範囲を防眩性積層体の最表面 ($5 \mu\text{m}^2$ の平面領域) について、10点平均粗さ(Rz)と算術平均粗さ(Ra)を測定した。

評価2: 反射率および透過率測定

島津製作所(株)製分光光度計(UV-3100PC)を用いて防眩性積層体の最表面の絶対反射率を測定した。

評価3: ヘイズ値測定

JIS K 7105:1981「プラスチックの光学的特性試験方法」に準じて、防眩性積層体の最表面のヘイズ値を測定した。

[0120] 評価4: 密着性評価試験

JIS K 5600-5-6:1999 「塗料一般試験方法 - 第5部: 塗膜の機械的性質 - 第6節: 付着性(クロスカット法)のクロスカット密着試験方法」に準じて防眩性積層体の最表面の塗膜の剥がれの有無を目視し下記の基準にて評価した。

評価基準

評価○: 塗膜の剥がれが全くなかった。

評価△: 塗膜の全てではないが剥がれ存在した。

評価×: 塗膜の全てが剥がれた。

[0121] 評価5: 接触角測定

JIS R 3257:1999 「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準じて防眩性積層体の最表面の接触角を測定した。

評価6: 耐擦傷性評価試験

反射防止積層体の表面を、#0000番のスチールウールを用いて、所定の摩擦荷重(200〜1000gの範囲内で200g毎に変化させた)で10往復摩擦し、その後のヘイズ値を測定した。そして、摩擦前の反射防止積層体のヘイズ値と比較して3%以上の変化が認められた場合の最低荷重を調べることにより、反射防止積層体の耐擦傷性を評価した。

[0122] 評価7: 低屈折率層微粒子耐水性評価試験

低屈折率層の微粒子の耐水性評価を下記の方法で行った。その結果は、下記表3

に記載した通りであった。

評価手法

JIS K6902試験方法に準じて、試験用の紅茶液を作製した。具体的には下記の通りであった。水500mlを沸騰させて、5gの紅茶茶葉を添加し、時々攪拌して5分間抽出し、この上澄み液を試験用の紅茶液とした。

各反射防止積層体の表面に、試験用の紅茶液2ml滴下した後に、ガラス時計皿にて滴下部分を覆った資料1と、試験用の紅茶液を滴下しなかった資料2(ブランク)とを用意した。各々24時間放置した後、資料1の滴下部分をエタノールまたはメタノールで拭き取り、更に乾燥したガーゼで拭き取ってから1時間放置した。

評価方法

JIS K6902の評価方法(JIS Z8720標準光を試料の真上からあて、試料表面の目視観察を行う方法)では、変化を確認できなかったため独自の評価方法として、反射率測定を行った。具体的には、資料1および2の反射率を測定し、その差をとって下記評価基準にて評価した。

評価基準

評価◎:両者の反射率の差が0.0以上0.2%未満であった。

評価○:両者の反射率の差が0.3%以上0.6%以下であった。

評価×:両者の反射率の差が0.8%以上であった。

[0123] [表1]

表 1 : (アルカリ性クリーナー処理前)

	表面粗さ R z (nm) R a (nm)	反射率 透過率 (%)	ヘイズ値	密着性	接触角 (°)	耐擦傷性 (g)
実施例 1	70 3	1.2 97.8	0.5	○	110	600
実施例 2	40 5	0.9 98.3	0.7	○	120	400
実施例 3	35 2	1.2 98.0	0.3	○	130	800
実施例 4	18 3	0.9 98.5	0.4	○	140	600
比較例 1	120 15	— 65.0	1.8	△	80	200
比較例 2	150 12	— 53.7	2.2	△	測定不能 (*1)	200

* 1 : 染み込みのため測定不能

[0124] [表2]

表 2 : (アルカリ性クリーナー処理後)

	表面粗さ R z (nm) R a (nm)	反射率 透過率 (%)	ヘイズ値	密着性	接触角 (°)	耐擦傷性
実施例 1	60 3	1.2 97.8	0.5	○	110	600
実施例 2	30 5	0.9 98.3	0.7	○	120	400
実施例 3	30 2	1.2 98.0	0.3	○	130	800
実施例 4	15 3	0.9 98.5	0.4	○	140	600
比較例 1	200 30	— 35.0	3.5	×	測定不能 (*1)	< 200
比較例 2	200 35	— 28.0	4.3	×	測定不能 (*1)	< 200

* 1 : 染み込みのため測定不能

[0125] 表3

評価7

実施例1 ◎

実施例2 ◎

実施例3 ◎

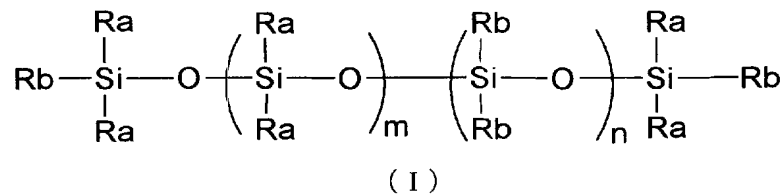
実施例4 ◎

比較例1 ×

比較例2 ×

請求の範囲

- [1] 光透過性基材と、該光透過性基材の上に形成されてなる低屈折率層とを備えてなる反射防止積層体であって、
前記低屈折率層が、前記光透過性基材の表面或いは前記光透過性基材の上に形成されてなる一又は二以上の任意の層の最表面に形成されてなり、
前記低屈折率層が、平均粒子径が5nm以上300nm以下である疎水化処理された微粒子と、結着剤とにより形成されてなる、反射防止積層体。
- [2] 前記低屈折率層が、前記微粒子と前記結着剤とにより形成された層と、該層の上にさらに前記結着剤のみを用いた層とにより形成されてなり、前記低屈折率層の最表面が平滑とされてなる、請求項1に記載の反射防止積層体。
- [3] 前記微粒子を疎水化する処理が、前記微粒子を低分子有機化合物により処理すること、前記微粒子を高分子化合物により処理すること、前記微粒子をカップリング剤により処理すること、または疎水性ポリマーにより前記微粒子をグラフト処理することにより行われるものである、請求項1に記載の反射防止積層体。
- [4] 前記微粒子が水に完全に濡れないものである、請求項1に記載の反射防止積層体。
- [5] 前記結着剤が電離放射線硬化型樹脂を含んでなるものである、請求項1に記載の反射防止積層体。
- [6] 前記電離放射線硬化型樹脂に含まれる官能基の少なくとも一つが水酸基である、請求項5に記載の反射防止積層体。
- [7] 前記低屈折率層がフッ素系化合物および／またはケイ素系化合物をさらに含んでなる、請求項1に記載の反射防止積層体。
- [8] 前記フッ素系化合物が、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアルキルエーテル基、又はパーフルオロアルケニル基を有してなる化合物或いはこれらの混合物である、請求項7に記載の反射防止積層体。
- [9] 前記フッ素系化合物または／および前記ケイ素系化合物が、下記式(I)：
- [化1]



(上記式中、

Raは、炭素数1〜20のアルキル基を表し、

Rbは非置換の炭素数1〜20のアルキル基、或いはアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロアルキルエーテル基、または(メタ)アクリロイル基で置換された炭素数1〜20のアルキル基、炭素数1〜3のアルコキシ基、またはポリエーテル変性基を表し、

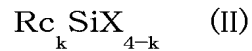
RaおよびRbは互いに同一または異なるものであつてよく、

mは0〜200の整数であり、

nは0〜200の整数である)

で表される化合物である、請求項7に記載の反射防止積層体。

[10] 前記フッ素系化合物および／または前記ケイ素系化合物が、下記式(II):



(上記式中、

Rcはパーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基、またはパーフルオロアルキルエーテル基を含む炭素数3〜1000の炭化水素基を表し、

Xは炭素数1〜3のアルコキシ基、オキシアルコキシ基、またはハロゲン基を表し、

kは1〜3の整数である)

で表される化合物である、請求項7に記載の反射防止積層体。

[11] 前記低屈折率層が、水に対する接触角が90° 以上である、請求項1に記載の反射防止積層体。

[12] 前記低屈折率層における屈折率が1.45以下である、請求項1に記載の反射防止積層体。

[13] 前記低屈折率層における最表面の5 μm²の平面領域において、10点平均粗さ(Rz)が100nm以下であり、

算術平均粗さ(Ra)が1nm以上30nm以下である、請求項1に記載の反射防止積層体。

[14] 前記任意の層として、ハードコート層をさらに備えてなる、請求項1に記載の反射防止積層体。

[15] 前記ハードコート層の屈折率が1.57以上1.70以下である、請求項14に記載の反射防止積層体。

[16] 前記ハードコート層が防眩剤をさらに含んでなる、請求項14に記載の反射防止積層体。

[17] 前記任意の層として、帯電防止層をさらに備えてなり、
前記帯電防止層が前記光透過型基材と前記低屈折率層もしくは前記ハードコート層との間、または前記ハードコート層と前記低屈折率層との間に形成されてなる、請求項1に記載の反射防止積層体。

[18] 前記任意の層として、防眩層をさらに備えてなり、
前記防眩層が前記光透過型基材と前記低屈折率層または前記ハードコート層との間に形成されてなる、請求項1に記載の反射防止積層体。

[19] 前記任意の層として、一又は二以上の他の屈折率層をさらに備えてなり、
前記他の屈折率層が前記ハードコート層と前記低屈折率層との間に形成されてなり、
前記他の屈折率層の屈折率が1.45超過2.00以下であり、
前記他の屈折率層の膜厚が0.05 μ m以上0.15 μ m以下である、請求項1に記載の反射防止積層体。

[20] 前記低屈折率層、前記ハードコート層、前記防眩層、および前記他の屈折率層からなる群から選択される少なくとも一層が、帯電防止剤を含んでなるものである、請求項1に記載の反射防止積層体。

[21] 前記任意の層として、防汚層をさらに備えてなり、
前記防汚層が、前記低屈折率層が形成されてなる前記光透過性基材の表面とは反対の表面側に形成されてなる、請求項1に記載の反射防止積層体。

[22] 水又はpH9以上のアルカリ性液体組成物を用いて前記反射防止積層体の表面を

拭き取った後、前記反射防止積層体の反射率、透過率、および耐擦傷性が拭き取る前のものと変わらないものである、請求項1に記載の反射防止積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ B32B7/02, G02B1/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B7/02, G02B1/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-255103 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Claims; Par. Nos. [0014] to [0018], [0036], [0120] to [0126] (Family: none)	1-12, 14-22 13
X Y	JP 2003-183592 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims (particularly, Claims 14, 17, 20); Par. Nos. [0016], [0119], [0123], [0124], [0132] to [0145] & WO 03/027189 A1	1-12, 14-22 13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2005 (17.06.05)

Date of mailing of the international search report
12 July, 2005 (12.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003581

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-79600 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims (Family: none)	13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ B32B7/02, G02B1/11			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ B32B7/02, G02B1/11			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X Y	JP 2003-255103 A(富士写真フイルム株式会社) 2003. 09. 10 特許請求の範囲, [0014]-[0018], [0036], [0120]-[0126]参照(ファミリーなし)	1-12, 14-22 13	
X Y	JP 2003-183592 A() 大日本印刷株式会社 2003. 07. 03 特許請求の範囲(特に、請求項 14, 17, 20), [0016], [0119], [0123], [0124], [0132]-[0145] & WO 03/027189 A1	1-12, 14-22 13	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 17. 06. 2005		国際調査報告の発送日 12. 7. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 穴吹 智子 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 8413

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-79600 A(凸版印刷株式会社) 2002.03.19 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13